

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 0 778 076 A1

AF

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:  
11.06.1997 Bulletin 1997/24

(51) Int Cl. 6: B01D 71/02, B01J 29/06,  
B01J 20/18, B01J 35/06

(21) Numéro de dépôt: 96402589.4

(22) Date de dépôt: 29.11.1996

(84) Etats contractants désignés:  
DE FR GB IT

(30) Priorité: 08.12.1995 FR 9514563

(71) Demandeur: Institut Français du Pétrole  
92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR)

(72) Inventeurs:

• Anstett, Martine  
92500 Rueil Malmaison (FR)

- Le Dred, Ronan  
68400 Riedisheim (FR)
- Guth, Jean-Louis  
68200 Mulhouse (FR)
- Methivier, Alain  
92500 Rueil Malmaison (FR)
- Streicher, Christian  
92502 Rueil Malmaison (FR)

### (54) Procédé d'élaboration de membranes de zéolithe supportées et membranes obtenues

(57) On décrit un procédé d'élaboration de membranes contrôlée de membranes de zéolithe supportée qui comprend : (a) la formation d'un gel localisé principalement à la surface d'un support poreux par mise en contact successive de celui-ci avec deux liquides immisci-

bles et contenant les agents nécessaires à la formation dudit gel, puis (b) la cristallisation de la zéolithe à partir dudit gel et enfin (c) l'élimination des agents résiduels. Les membranes de zéolithe supportée obtenues sont avantageusement utilisables dans des procédés de séparation de gaz en continu.

EP 0 778 076 A1

**Description**

L'invention concerne un procédé d'élaboration contrôlée de membranes de zéolithe supportée et les membranes obtenues.

5 Les zéolithes sont utilisées pour leurs propriétés de séparation par adsorption sélective ou leur propriétés catalytiques. Cependant, la séparation sur une zéolithe en poudre est un procédé discontinu. Une membrane de zéolithe offre la possibilité de séparer des molécules par un procédé continu économiquement intéressant.

10 Divers procédés d'élaboration de membranes de zéolithe ont déjà été décrits. Ces membranes sont souvent préparées par cristallisation d'un film de zéolithe sur et/ou dans un support poreux ou sur un support non poreux. Deux cas sont possibles.

15 Dans le premier cas, le support est immergé dans un gel précurseur de zéolithe et l'ensemble est soumis à des conditions hydrothermales afin de cristalliser la zéolithe. La demande de brevet JP-A-60/129 119, par exemple, décrit une membrane composée d'un film de zéolithe cristallisé sur la surface d'un support en alumine. Dans le brevet US-A-5 100 596, une membrane est obtenue par cristallisation d'un tamis moléculaire sur une surface non poreuse et séparation du film de cette surface. Dans la demande de brevet EP-A-481660, concernant une membrane de zéolithe supportée, la couche de zéolithe est liée directement au support. Avant la cristallisation de la zéolithe, le support est mis au contact d'une solution ou d'une suspension contenant une source d'acide silicique pour conduire à la formation d'oligomères d'acide silicique sur la surface. La demande de brevet JP-A-06/321 530 décrit un procédé d'élaboration de membranes composites dans lequel la température de synthèse est augmentée pendant la cristallisation.

20 Dans le deuxième cas, le support est mis au contact d'une solution colloïdale, séparé de celle-ci et placé dans de la vapeur d'eau saturante afin de cristalliser la zéolithe à partir de la solution adsorbée. La demande internationale WO-A-93/17 781 décrit un procédé de formation d'une membrane de zéolithe par exposition à de la vapeur d'eau saturante d'une solution colloïdale aqueuse ou alcoolique déposée sur un support poreux.

25 Les procédés d'élaboration de membranes composites à partir de gels de synthèse conduisent généralement à la formation de cristaux de zéolithes à l'extérieur du support. De plus, un contrôle de la régularité de la distribution des réactifs dans le gel s'avère difficile. Le remplacement de ce gel par une solution colloïdale ou une solution des réactifs permet la formation de cristaux dans le volume poreux du support et par conséquent une bonne adhésion de la zéolithe au support, ainsi qu'une distribution plus régulière des réactifs. Mais les réactifs et par conséquent la zéolithe occupent l'intégralité du support et ne sont pas forcément localisés à l'endroit de la formation de la membrane. Un nouveau procédé permettant la formation d'une couche bien liée au support, homogène et localisée près de la surface du support s'avère donc nécessaire.

30 La présente invention concerne un procédé d'élaboration contrôlée de membranes de zéolithe supportée. L'invention concerne également les membranes obtenues par ce procédé.

35 Le procédé comprend (a) la formation d'un gel localisé principalement à la surface d'un support poreux par mise au contact successive de celui-ci avec deux liquides immiscibles et contenant les agents nécessaires à la formation dudit gel puis (b) la cristallisation de la zéolithe à partir dudit gel et enfin (c) l'élimination des agents résiduels.

40 Ce procédé conduit à une membrane composite constituée d'une couche continue et mince de zéolithe localisée principalement à la surface d'un support poreux à l'extérieur mais également à l'intérieur de celui-ci. Ce fait permet une bonne adhésion de la zéolithe au support. De plus, l'épaisseur de cette couche ainsi que la taille et la morphologie des cristaux sont contrôlées. L'épaisseur est contrôlée par la quantité de gel incorporé. La taille et la morphologie dépendent des proportions relatives des différents réactifs constitutifs du gel. Par conséquent, ce procédé peut conduire à la formation de couches d'épaisseur faible, adaptées à une éventuelle utilisation en séparation.

45 L'invention est décrite de façon plus détaillée ci-après, en liaison avec les figures 1 à 5, parmi lesquelles :

- les figures 1A et 1B représentent schématiquement le principe de formation du gel, localisé principalement à la surface du support poreux selon les procédés A et B, décrits ci-après ;
- la figure 2 représente le pourcentage de silice formée selon le procédé A dans un support en alumine par hydrolyse du tétraméthoxysilane en présence d'eau et condensation des groupes silanols formés, en fonction de la durée du contact entre l'ensemble support et eau avec le téraméthoxysilane ;
- la figure 3 représente le pourcentage de silice formée selon le procédé B dans un support en alumine par hydrolyse du téraméthoxysilane en présence d'eau, de méthanol et d'ammoniaque et condensation des groupes silanols formés en fonction du nombre d'incorporations du téraméthoxysilane ;
- la figure 4 représente schématiquement le dispositif expérimental de cristallisation hydrothermale de la zéolithe ;
- et la figure 5 montre un profil de répartition du silicium et de l'aluminium dans l'épaisseur d'une membrane de zéolithe.

55 Plus particulièrement, dans le procédé de l'invention, le support est constitué d'un matériau poreux dont les pores ont un diamètre compris entre 4 nm et 100 µm, préférentiellement entre 4 nm et 10 µm et dont la fraction de volume

poreux total est supérieure à 5 %, préférentiellement à 40 %.

Le support est constitué d'un matériau inorganique, organique ou mixte. Un support en céramique à base d'alumine et/ou de zircone et/ou d'oxyde de titane est un exemple approprié. Cependant, d'autres matériaux peuvent convenir : métal (acier inoxydable, argent), verre (verre fritté, verre Vycor®, microfibres de verre), carbone, silice (aérogel), zéolithes, argiles ou polymères. L'utilisation d'un support en alumine-a (notamment une alumine - a commercialisée par la société Velterop) est préférée.

Toutes les géométries peuvent convenir pour le support. La géométrie peut être plane : disque, feuille, etc. Elle peut également être tubulaire ou sous forme de spirale.

Le support poreux est mis en contact successivement avec deux liquides immiscibles contenant les agents nécessaires à la formation du gel : un liquide contenant les sources des éléments de charpente hydrolysables et un liquide aqueux. Le liquide contenant les sources des éléments de charpente hydrolysables est constitué soit de ces sources pures ou diluées dans un solvant miscible mais immiscible au liquide aqueux afin d'éviter une homogénéisation des deux liquides. Les sources des éléments de charpente hydrolysables sont susceptibles de conduire à des tétraèdres  $\text{TO}_4$  (où T représente par exemple un élément choisi par exemple parmi Si, Al, B, Ga, Ge et P) et sont choisis dans le groupe formé par les alcoxydes de silicium et d'aluminium et les chlorures de silicium et d'aluminium, tels que par exemple le tétrachlorure de silicium et le trichlorure d'aluminium. Ce sont préférentiellement les alcoxydes de silicium ou d'aluminium. Le liquide aqueux est constitué d'eau pure, éventuellement additionnée d'un solvant organique polaire et/ou d'un ou de plusieurs adjuvants de la réaction de formation du gel et/ou d'un ou de plusieurs adjuvants de la cristallisation de la zéolithe. Si le solvant organique polaire est miscible au liquide contenant les sources des éléments de charpente hydrolysables, il doit être incorporé en faible quantité, ou la réaction de formation du gel doit être extrêmement rapide.

Les adjuvants de la réaction de formation du gel sont constitués d'acides ou de bases minéraux et/ou organiques qui jouent le rôle de catalyseurs. Les acides chlorhydrique et fluorhydrique, la soude et l'ammoniaque sont des exemples appropriés.

Les adjuvants de la cristallisation de la zéolithe sont constitués d'acides ou de bases et/ou de sels minéraux et/ou organiques et/ou des molécules non dissociées servant essentiellement d'agents mobilisateur et structurant et de contre-ion de la charge de la charpente. Les ions fluorure ou hydroxyde sont les principaux agents mobilisateurs, introduits par exemple sous forme d'hydroxyde de sodium et d'acide fluorhydrique. Divers agents structurants minéraux ou organiques peuvent convenir : des cations hydratés (ions sodium ou potassium), des paires ioniques (ions ammonium ou phosphonium et les anions correspondants) ou des molécules neutres (amines, alcools, ou éthers). Comme adjuvants de cristallisation, on utilise le plus souvent l'hydroxyde ou le bromure de tétrapropylammonium, les hydroxydes de sodium et potassium, l'ammoniaque, l'acide fluorhydrique et comme éthers, les éthers-couronnes.

La première étape de formation du gel consiste à sécher le support poreux, à le refroidir à la température ambiante et à l'imprégnier avec le liquide aqueux ou le liquide contenant les sources des éléments de charpente hydrolysables. Le séchage du support peut être effectué à une température comprise entre 40 et 600°C, par exemple pendant une durée comprise entre 1 minute et 48 heures. Il est préférentiellement effectué à 60°C pendant 1 nuit. L'imprégnation consiste de préférence à immerger le support dans le liquide. Mais d'autres méthodes peuvent être utilisées, par exemple le dépôt du liquide sur la surface du support poreux. L'imprégnation peut être effectuée à une température comprise entre - 20 et 200°C, par exemple pendant une durée comprise entre 1 minute et 72 heures et sous une pression comprise entre 10-5 et 1 atm. Par exemple, l'imprégnation peut être effectuée à la température ambiante, pendant 30 minutes et sous une pression de  $2 \cdot 10^{-2}$  atm.

La deuxième étape de formation du gel consiste à mettre le support imprégné du premier liquide au contact du deuxième liquide immiscible au premier. Le gel peut être formé suivant les procédés A et B décrits en liaison avec les figures 1A et 1B, sur lesquelles (1) représente le liquide aqueux, (2) le liquide contenant les sources des éléments de charpente hydrolysables et (3) le gel.

Dans le procédé A, le support poreux imprégné du liquide aqueux est mis au contact du liquide contenant les sources des éléments de charpente hydrolysables, de préférence, le tétraméthoxysilane. Deux cas sont possibles. Dans le premier cas, le liquide aqueux est constitué d'eau pure. La réaction de formation du gel est lente. La quantité de gel formé est fonction de la durée du contact entre l'ensemble support et eau et le liquide contenant les sources des éléments de charpente hydrolysables. Sur la figure 2, sont portées en abscisses les durées de contact en heures et, en ordonnées, le pourcentage de silice formée par rapport à la masse initiale du support. Pour le tétraméthoxysilane, cette durée peut être comprise entre 1 heure et 15 jours et le pourcentage de la masse de gel de silice incorporé par rapport à la masse initiale du support est préférentiellement compris entre 4 et 15. Dans le deuxième cas, le liquide aqueux est constitué d'eau additionnée d'un solvant organique polaire et/ou de plusieurs adjuvants. En présence de ceux-ci, la réaction de formation du gel doit de préférence être rapide pour éviter une diffusion des réactifs du liquide aqueux hors du support poreux. Elle peut être rapide et complète en présence d'un catalyseur. Les agents mobilisateurs, tels les ions fluorures ou hydroxydes, sont préférentiellement utilisés pour jouer ce rôle. La vitesse de formation du gel est fonction de la composition du liquide aqueux. Par exemple, la vitesse est d'autant plus élevée que la solution

est plus basique.

Dans le procédé B, le support poreux imprégné du liquide contenant les sources des éléments de charpente hydrolysables, de préférence le tétraméthoxysilane, est mis au contact du liquide aqueux. Deux cas sont possibles. Dans le premier cas, le liquide aqueux est constitué d'eau pure. La réaction de formation du gel est lente. La quantité de gel formé est fonction de la durée du contact entre l'ensemble support et liquide contenant les sources des éléments de charpente hydrolysables et l'eau. La quantité de gel formé est néanmoins limitée par la quantité de liquide contenant les sources des éléments de charpente hydrolysables introduite initialement dans le support poreux. Dans le deuxième cas, le liquide aqueux est constitué d'eau additionnée d'un solvant organique polaire et/ou de plusieurs adjuvants. En présence de ceux-ci, la réaction de formation du gel doit de préférence être rapide pour éviter une diffusion du liquide contenant les sources des éléments de charpente hydrolysables hors du support poreux. Elle peut être rapide et complète en présence d'un catalyseur. Les agents mobilisateurs, tels les ions fluorures ou hydroxydes, sont préférentiellement utilisés pour jouer ce rôle. La quantité de gel formé et par conséquent l'épaisseur de la couche de zéolithe est contrôlée par la quantité de liquide contenant les sources des éléments de charpente hydrolysables incorporé.

Dans les procédés A et B, la quantité de gel formé peut être augmentée par répétition autant de fois que nécessaire des deux étapes de formation du gel. Sur la figure 3, est porté en abscisses le nombre d'incorporations et, en ordonnées, le pourcentage de silice formée par rapport à la masse initiale du support.

Après formation du gel précédent, des réactifs supplémentaires peuvent être incorporés. Le support contenant le gel formé précédemment est éventuellement lavé par exemple avec du méthanol et séché à une température comprise entre 40 et 200°C pendant une durée comprise entre 1 et 24 heures. Le séchage est de préférence effectué à une température comprise entre 60 et 100°C, par exemple pendant une durée comprise entre 2 et 24 heures. Le support contenant le gel est ensuite mis au contact d'une solution pouvant contenir des adjuvants de la cristallisation de la zéolithe et/ou un appoint d'élément de charpente de la zéolithe, préférentiellement sous la forme d'alcoxydes et/ou d'oxydes de silicium et/ou d'aluminium pour prévenir la formation de fissures éventuelles. Dans le cas d'un gel de silice formé selon un des procédés A et B, le pourcentage de la masse de silice ainsi incorporée par rapport à la masse de silice déjà incorporée peut aller jusqu'à 50. Ce pourcentage est préférentiellement compris entre 10 et 20.

La zéolithe est ensuite cristallisée par mise en contact du gel avec de la vapeur d'eau saturante. Ainsi, le support contenant le gel est placé dans un dispositif approprié (Figure 4) et est exposé à de la vapeur d'eau saturante à une température comprise entre 50 et 300°C, préférentiellement entre 80 et 220°C, par exemple pendant une durée comprise entre 1 heure et 15 jours, préférentiellement entre 3 et 72 heures, afin de faire cristalliser le gel en zéolithe. Le dispositif présenté à titre d'illustration sur la figure 4 consiste en un autoclave ayant une chemise (1) PTFE (polytétra-fluoroéthylène), dans lequel est installée une pièce cylindrique (2), également en PTFE, soutenant le support poreux sur lequel est formé le gel (3). L'autoclave contient de l'eau liquide (4) en équilibre à la pression considérée avec la vapeur (5).

Des adjuvants volatils supplémentaires de la cristallisation de la zéolithe peuvent être ajoutés à la vapeur d'eau, par exemple de l'acide fluorhydrique, de l'ammoniaque ou des amines, telles que la propylamine ou la triéthylamine, ou des alcools, tels que le méthanol.

La membrane ainsi formée est refroidie à la température ambiante, lavée de manière à éliminer au moins partiellement les adjuvants de la réaction de formation du gel et/ou ceux de la cristallisation de la zéolithe. Ce lavage est préférentiellement effectué avec de l'eau distillée. La membrane est ensuite séchée préférentiellement à 60°C pendant une durée comprise entre 2 et 24 heures et refroidie à la température ambiante.

Les opérations suivantes peuvent être répétées autant de fois que nécessaire : la formation du gel suivi de la cristallisation de la zéolithe, du refroidissement, du lavage et du séchage de la membrane formée ; l'apport supplémentaire d'adjuvants de la cristallisation de la zéolithe et/ou d'éléments de charpente de la zéolithe suivi de la cristallisation de la zéolithe, du refroidissement, du lavage et du séchage de la membrane formée.

La membrane est ensuite calcinée par montée progressive à une température comprise entre 300 et 800°C, préférentiellement entre 400 et 600°C. Cette montée peut s'effectuer d'une manière continue ou par paliers par exemple pendant une durée comprise entre 5 et 50 heures. La température de calcination est ensuite maintenue à cette valeur par exemple pendant une durée comprise entre 10 minutes et 24 heures. La membrane est ensuite refroidie progressivement jusqu'à la température ambiante. Le refroidissement peut s'effectuer d'une manière continue ou par paliers par exemple pendant une durée comprise entre 1 et 24 heures.

Ce procédé peut être appliqué à toutes les zéolithes, c'est-à-dire tous les solides cristallisés caractérisés par une structure comportant une charpente tridimensionnelle résultant de l'enchaînement de tétraèdres  $\text{TO}_4$  ( $\text{T}$  étant choisi par exemple parmi Si, Al, B, Ga, Ge et P), chaque atome d'oxygène étant commun à deux tétraèdres, et des canaux et cavités de dimensions moléculaires. Les types structuraux FAU, GME, MOR, OFF, MFI, MEL, FER, LTA et CHA, selon la nomenclature IUPAC, sont des exemples appropriés.

L'épaisseur de la couche continue de zéolithe est contrôlable par la quantité de gel incorporé. Elle est comprise entre 1 et 100 µm et préférentiellement entre 5 et 50 µm. La taille et la morphologie des cristaux dépendent des proportions relatives des différents réactifs constitutifs du gel. Les cristaux formés dans un milieu très basique sont

généralement petits, de l'ordre de quelques micromètres. Ils sont d'autant plus petits que le milieu est plus basique.

La méthode de l'invention peut aussi être appliquée à la fabrication de membranes comportant sur un support poreux tous oxydes, que l'on peut désigner par le terme "silico-métallates", dont la structure renferme des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et des octaèdres  $\text{TO}_6$ , où T représente au moins un élément choisi par exemple parmi le titane, le manganèse, le molybdène et le tungstène, par exemple les titanosilicates. Le liquide non miscible au liquide aqueux doit alors contenir les sources des éléments de charpente hydrolysables de l'oxyde recherché.

La méthode de l'invention peut encore être appliquée à la fabrication de membranes constituées de solides mésoporeux (dimensions de pores d'environ 1,5 à 10 nanomètres) sur support poreux. On met le support poreux en contact successivement avec deux liquides immiscibles contenant les agents nécessaires à la formation du solide mésoporeux.

Un des deux liquides immiscibles consiste en un liquide aqueux contenant éventuellement au moins un adjuvant de la réaction de formation d'un gel, acide ou base, et contenant au moins un adjuvant de formation du solide mésoporeux, qui peut consister en un agent tensioactif cationique, en particulier un halogénure d'ammonium quaternaire, par exemple le chlorure ou le bromure d'hexadécyltriméthylammonium, éventuellement additionné d'un acide ou d'une base.

Les adjuvants de la réaction de formation du gel sont les mêmes que dans le cas de la fabrication d'une membrane de zéolithe, c'est-à-dire des acides ou des bases, comme par exemple  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{NaOH}$  ou  $\text{NH}_3$ .

Le liquide non miscible au liquide aqueux contient les sources hydrolysables conduisant au solide mésoporeux, choisies parmi les alcoxydes de silicium ou d'aluminium, les chlorures de silicium ou d'aluminium, tels que le tétrachlorure de silicium ou le trichlorure d'aluminium (les alcoxydes de silicium ou d'aluminium étant préférés) et les composés similaires d'autres métaux pouvant entrer dans la composition des solides mésoporeux que l'on souhaite déposer sur le support.

Selon les conditions de la mise en contact du support avec les deux liquides immiscibles, on peut former directement le solide mésoporeux. Si le solide mésoporeux n'est pas obtenu après contact des deux liquides, on peut effectuer un traitement hydrothermal, par exemple par mise en contact avec de la vapeur d'eau saturante à une température de 50 à 300°C, de préférence de 80 à 220°C, pendant une durée de 1 heure à 15 jours, de préférence de 3 à 72 heures, de manière à former le solide mésoporeux, sur le support. On refroidit l'ensemble, par exemple jusqu'à température ambiante.

Dans tous les cas, la membrane formée est ensuite lavée, séchée et calcinée dans les conditions décrites plus haut pour les membranes de zéolithe.

Parmi les solides mésoporeux que l'on peut déposer sur des supports poreux pour former des membranes par la méthode de l'invention, on citera ceux de la famille des M41S et plus spécifiquement ceux du type MCM-41.

Des membranes constituées d'oxydes microporeux non zéolithiques sur support poreux peuvent enfin être fabriquées par la méthode de l'invention incluant la formation d'un gel par mise en contact d'un support poreux avec deux liquides immiscibles contenant les agents nécessaires à la formation dudit gel : un liquide aqueux et un liquide non miscible contenant les sources hydrolysables conduisant à l'oxyde microporeux recherché. Dans ce cas, le liquide aqueux ne contient pas d'adjuvants de cristallisation, mais seulement le ou les adjuvants de la réaction de formation du gel et le ou les adjuvants de la réaction de formation de l'oxyde.

Le support comportant le gel formé est séché à une température comprise entre 20 et 200°C, par exemple pendant une durée de 5 minutes à 24 heures; puis calciné à une température de 300 à 600°C, de préférence d'environ 400°C, par exemple pendant une durée de 5 minutes à 24 heures. La membrane calcinée et ensuite refroidie à température ambiante.

Les oxydes microporeux peuvent consister par exemple en silices, des alumines, des aluminosilicates ou des oxydes simples ou combinés de divers autres métaux.

Les membranes obtenues par la méthode de l'invention sont avantageusement utilisables dans des procédés de séparation de gaz ou de séparation de liquides, par pervaporation. Parmi les procédés de séparation, on peut citer notamment :

- la séparation des isomères n et iso d'hydrocarbures en C4, C5, C6, C7 ou C8;
- la séparation des isomères paraffiniques en C6 et C7 en fonction de leur degré de ramification (isomères mono-, di- ou trimifiés);
- la séparation du p-xylène à partir d'une coupe contenant au moins un autre xylène;
- la séparation du méthane et de l'azote;
- ou encore la séparation du méthane et du dioxyde de carbone.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention de façon non limitative.

Exemple 1 (Préparation selon le procédé A)

Un support en alumine- $\alpha$  (de la Société Velterop) avec des pores de diamètre de 0,15  $\mu\text{m}$  est séché à 60°C pendant une nuit, refroidi à la température ambiante dans un dessiccateur garni de silica gel et pesé. Sa masse est de 1,9563 g. Il est immergé dans 17g d'une solution aqueuse contenant 4 % de NaOH et 3,1% d'hydroxyde de tétrapropylammonium TPAOH (% en masse) pendant 2 heures. Le support contenant 0,37 g de solution est ensuite immergé dans 10 g de Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> pendant 3 heures. Après séparation, la masse du support augmente de 0,09 g. Le support et le gel précurseur de zéolithe formé sont placés dans de la vapeur d'eau saturante à 170°C pendant 48 heures. L'autoclave est refroidi à la température ambiante. Le support est lavé avec de l'eau distillée, séché à 60°C pendant une nuit, refroidi à la température ambiante dans un dessiccateur garni de silica gel et pesé. Sa masse est de 2,1037 g. Le support est à nouveau immergé dans la solution précédente pendant 2 heures. La masse de solution incorporée est alors de 0,30 g. Puis le support est immergé dans 10 g de Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> pendant 3 heures. Après séparation, la masse du support augmente de 0,02 g. Une deuxième cristallisation de zéolithe est effectuée dans de la vapeur d'eau saturante à 170°C pendant 48 heures. L'autoclave est refroidi à la température ambiante. La membrane est lavée avec de l'eau distillée, séchée à 60°C pendant une nuit, refroidie à la température ambiante dans un dessiccateur garni de silica gel, calcinée à 500°C pendant 6 heures (vitesse de chauffe : 0,5°C/min ; vitesse de refroidissement : 1°C/min) puis refroidie à la température ambiante.

Avant l'étape de calcination (canaux de la zéolithe obstrués par les ions tétrapropylammonium TPA $^+$ ), la membrane est étanche au méthane. Ceci montre l'absence d'espaces entre les cristaux de zéolithe. La taille moyenne des cristaux de zéolithe dans la membrane formée est de l'ordre de 5  $\mu\text{m}$ .

Exemple 2 (Préparation selon le procédé A)

Le mode opératoire est semblable à celui de la membrane décrite dans l'exemple 1, à l'exception de la composition de la solution aqueuse servant aux réactions d'hydrolyse du Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> et de condensation des espèces formées. Cette solution aqueuse est composée de 4 % de NaOH et de 6,2 % de TPAOH. La taille moyenne des cristaux de zéolithe est de l'ordre de 2  $\mu\text{m}$ , alors que celle de la membrane décrite dans l'exemple 1 était de l'ordre de 5  $\mu\text{m}$ . Ceci montre que la taille des cristaux est contrôlable grâce à la composition de la solution.

Exemple 3 (Préparation selon le procédé B)

Un support en alumine- $\alpha$  (de la société Velterop) avec des pores de diamètre de 0,15  $\mu\text{m}$  est séché à 60°C pendant une nuit, refroidi à la température ambiante dans un dessiccateur garni de silica gel et pesé. Sa masse est de 1,9487 g. Il est disposé en équilibre instable sur un cristallisoir contenant du tétraméthoxysilane. L'ensemble est placé dans une enceinte sous pression réduite pendant 10 minutes afin d'éliminer l'air occlus dans le support. Celui-ci est alors basculé dans le tétraméthoxysilane toujours sous pression réduite. La durée d'immersion est de 30 minutes. Le support contenant 0,33 g de tétraméthoxysilane est immergé dans 7,2 g d'une solution constituée d'un mélange d'eau, d'ammoniaque et de méthanol pendant 30 minutes. La composition molaire de cette solution ramenée à une mole de Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> est la suivante: 16,7NH<sub>3</sub> ; 46,7 CH<sub>3</sub>OH ; 50 H<sub>2</sub>O. Le support contenant le gel de silice est ensuite lavé avec du méthanol, séché à 60°C pendant une nuit, puis à 100°C pendant 2 heures, refroidi à la température ambiante dans un dessiccateur garni de silica gel et pesé. La masse de gel de silice formé dans le support est de 0,15 g. Le support contenant le gel de silice est immergé dans 15 g d'une solution aqueuse de silicate de sodium et de bromure de tétrapropylammonium de composition molaire : SiO<sub>2</sub> ; 0,6 NaOH ; 0,1 TPABr ; 20 H<sub>2</sub>O pendant 1 heure. La masse de cette solution incorporée est de 0,23 g. Le support contenant le gel précurseur de zéolithe est placé dans de la vapeur d'eau saturante à 170°C pendant 48 heures. L'autoclave est refroidi à la température ambiante. Le support est lavé avec de l'eau distillée, séché à 60°C pendant 2 heures, refroidi à la température ambiante dans un dessiccateur garni de silica gel et à nouveau immergé dans la solution précédente pendant 2 heures. La masse de solution incorporée est alors de 0,36 g. Une deuxième cristallisation de zéolithe est effectuée dans de la vapeur d'eau saturante à 170°C pendant 48 heures. L'autoclave est refroidi à la température ambiante. La membrane est lavée avec de l'eau distillée, séchée à 60°C pendant une nuit, refroidie à la température ambiante dans un dessiccateur garni de silica gel, calcinée à 500°C pendant 6 heures (vitesse de chauffe: 0,5°C/min ; vitesse de refroidissement : 1°C/min) puis refroidie à la température ambiante.

Avant l'étape de calcination (canaux de la zéolithe obstrués par TPA $^+$ ), la membrane est étanche au méthane. Ceci montre l'absence d'espaces entre les cristaux de zéolithe.

Exemple 4

Des mesures de perméation gazeuse sont effectuées sur la membrane préparée comme décrit dans l'exemple 3.

La membrane est collée sur un disque métallique perforé à l'aide de résine époxy étanche aux gaz. L'ensemble est placé dans un appareil de perméation gazeuse et la membrane est soumise à une différence de pression. La pression du côté amont est maintenue constante à 2 bars absolu et la pression du côté aval est la pression atmosphérique. Le débit de gaz est mesuré à l'aide d'un débitmètre.

5 Les débits sont mesurés après calcination de la membrane à 500°C pendant 6 heures et activation de la zéolithe à 373 K (Tableau 1).

Tableau 1 :

Débits de divers gaz			
Gaz	Déférence de pression (bar)	Débit (cm <sup>3</sup> /h) température ambiante	Débit (cm <sup>3</sup> /h) 373 K
H <sub>2</sub>	1	281	--
CH <sub>4</sub>	1	126,7	128,6
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1	5	5

La sélectivité du méthane par rapport à l'isobutane n'est que de 1,5 pour le support sans zéolithe. Elle est de 25,3 à la température ambiante et de 25,7 à 373 K pour la membrane.

## 20 Exemple 5

Un profil de répartition des éléments Si et Al est réalisé sur la membrane de l'exemple 3 sur une épaisseur de l'ordre de 200 µm. Il indique que les atomes de silicium, par conséquent la zéolithe, sont localisés principalement à la surface du support (Figure 5). Sur la figure 5, sont portés en abscisses les diamètres en micromètres et en ordonnées, les concentrations en poids de silicium et d'aluminium.

## 25 Exemple 6 (Préparation selon le procédé B)

Un support en alumine- $\alpha$  (de la société Velterop) avec des pores de diamètre de 0,15 µm est séché à 60°C pendant 30 une nuit, refroidi à la température ambiante dans un dessiccateur garni de silica gel et pesé. Sa masse est de 1,9596 g. Il est disposé en équilibre instable sur un cristallisoir contenant du tétraméthoxysilane. L'ensemble est placé dans une enceinte sous pression réduite pendant 10 minutes afin d'éliminer l'air occlus dans le support. Celui-ci est alors basculé dans le tétraméthoxysilane toujours sous pression réduite. La durée d'immersion est de 30 minutes. Le support contenant 0,33 g de tétraméthoxysilane est immergé dans 7,2 g d'une solution constituée d'un mélange d'eau, d'ammoniaque et de méthanol pendant 30 minutes. La composition molaire de cette solution ramenée à une mole de Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> est la suivante: 16,7 NH<sub>3</sub>; 46,7 CH<sub>3</sub>OH; 50 H<sub>2</sub>O. Le support contenant le gel de silice est ensuite lavé avec du méthanol, séché à 60°C pendant une nuit, puis à 100°C pendant 2 heures, refroidi à la température ambiante dans un dessiccateur garni de silica gel et pesé. La masse de gel de silice formé dans le support est de 0,15 g. Le support contenant le gel de silice est immergé dans 10 g d'une solution aqueuse contenant 3,3 % de NaOH et 22,3 % de TPABr (% en masse) sous pression réduite pendant 10 minutes. La masse de solution incorporée est de 0,30 g. L'hydrogel final inclus dans le support présente la composition molaire suivante : SiO<sub>2</sub>; 0,1 NaOH; 0,1 TPABr; 5 H<sub>2</sub>O. Le support contenant le gel précurseur de zéolithe est placé dans de la vapeur d'eau saturante à 170°C pendant 48 heures. L'autoclave est refroidi à la température ambiante. La membrane est lavée avec de l'eau distillée, séchée à 60°C pendant une nuit, refroidie à la température ambiante dans un dessiccateur garni de silica gel, calcinée à 550°C pendant 6 heures (vitesse de chauffe : 0,5°C/min; vitesse de refroidissement : 1°C/min) puis refroidie à la température ambiante.

40 Avant l'étape de calcination (canaux de la zéolithe obstrués par TPABr), la membrane est étanche au méthane. Ceci montre l'absence d'espaces entre les cristaux de zéolithe.

## 50 Revendications

- Une méthode de préparation d'une membrane composite constituée d'une couche continue, d'épaisseur contrôlée, d'oxyde choisi parmi les zéolithes, les silico-métallates, les oxydes mésoporeux et les oxydes microporeux, localisée principalement à la surface d'un support poreux, caractérisée en ce qu'elle comporte au moins :
  - une étape de formation d'un gel, localisé principalement à ladite surface dudit support poreux, par mise en contact successive dudit support avec deux liquides immiscibles contenant les agents nécessaires à la for-

- mation dudit gel ;
- et une étape de transformation dudit gel en l'oxyde recherché.
2. Une méthode selon la revendication 1, dans laquelle le support est constitué d'un matériau poreux dont les pores ont des diamètres compris entre 4 nm et 100 µm et dont la fraction de volume poreux total est supérieure à 5 %.
3. Une méthode selon la revendication 1 et 2, dans laquelle le support est constitué d'un matériau inorganique, organique ou mixte, choisi parmi les matériaux céramiques à base d'alumine, de zircone ou d'oxyde de titane, les métaux, les verres, le carbone, la silice, les zéolithes, les argiles et les polymères.
4. Une méthode selon l'une des revendications 1 à 3, dans laquelle on met en oeuvre un liquide aqueux et un liquide contenant les sources hydrolysables conduisant audit oxyde, immiscible audit liquide aqueux.
5. Une méthode selon l'une des revendications 1 à 4, dans laquelle lesdites sources hydrolysables sont choisies parmi les alcoxydes de silicium ou d'aluminium et les chlorures de silicium ou d'aluminium.
6. Une méthode selon l'une des revendications 1 à 5, dans laquelle le liquide contenant lesdites sources hydrolysables est constitué desdites sources pures ou diluées dans un solvant non miscible audit liquide aqueux.
7. Une méthode selon l'une des revendications 1 à 6, dans laquelle ledit liquide aqueux est constitué d'eau pure ou additionnée d'au moins un élément choisi parmi : au moins un solvant organique polaire, au moins un adjuvant de la réaction de formation dudit gel et au moins un adjuvant de la synthèse dudit oxyde.
8. Une méthode selon l'une des revendications 1 à 7, dans laquelle ledit adjuvant de la réaction de formation du gel est choisi parmi les acides et les bases minéraux ou organiques.
9. Une méthode selon l'une des revendications 1 à 8, dans laquelle ledit adjuvant de la formation dudit oxyde est choisi parmi les acides et les bases.
10. Une méthode selon l'une des revendications 1 à 9, dans laquelle on effectue un séchage puis une imprégnation dudit support poreux avec ledit liquide aqueux, suivie d'une mise en contact de la surface dudit support imprégné avec ledit liquide contenant les sources hydrolysables conduisant audit oxyde.
11. Une méthode selon l'une des revendications 1 à 9, dans laquelle on effectue un séchage puis une imprégnation dudit support poreux avec ledit liquide contenant les sources hydrolysables conduisant audit oxyde, suivie d'une mise en contact de la surface dudit support imprégné avec ledit liquide aqueux.
12. Une méthode selon l'une des revendications 10 et 11, dans laquelle on réitère au moins une fois les opérations qui y sont décrites.
13. Une méthode selon l'une des revendications 1 à 12, dans laquelle l'oxyde consiste en une zéolithe.
14. Une méthode selon la revendication 13, dans laquelle l'adjuvant de la réaction de formation du gel est choisi parmi l'acide chlorhydrique, l'acide fluorhydrique, la soude et l'ammoniaque.
15. Une méthode selon l'une des revendications 13 et 14, dans laquelle l'adjuvant de la cristallisation de la zéolithe est choisi parmi l'hydroxyde ou le bromure de tétrapropylammonium, les hydroxydes de sodium ou de potassium, l'ammoniaque, l'acide fluorhydrique et les éthers-couronnes.
16. Une méthode selon l'une des revendications 13 à 15, dans laquelle on effectue éventuellement un lavage, un séchage, suivi d'une seconde mise en contact dudit gel formé avec une solution contenant au moins un adjuvant de la cristallisation de la zéolithe et/ou un appont de sources hydrolysables des éléments de charpente de la zéolithe.
17. Une méthode selon l'une des revendications 13 à 16, dans laquelle on effectue la cristallisation de la zéolithe par mise en contact du gel formé avec de la vapeur d'eau saturante à des températures comprises entre 50 et 300°C.
18. Une méthode selon la revendication 17, dans laquelle ladite phase vapeur contient des adjuvants volatils choisis

parmi les acides, les bases, les amines et les alcools.

19. Une méthode selon l'une des revendications 13 à 18, dans laquelle la membrane formée est refroidie et lavée et la membrane lavée est ensuite séchée.
- 5 20. Une méthode selon l'une des revendications 13 à 19, dans laquelle on réitère au moins une fois sur ladite membrane formée les opérations qui y sont décrites.
- 10 21. Une méthode selon l'une des revendications 13 à 20, dans laquelle la membrane obtenue est calcinée par montée progressive à une température de calcination comprise entre 300 et 800°C, par exemple pendant une durée comprise entre 5 et 50 heures, ladite membrane étant maintenue à ladite température de calcination, par exemple pendant une durée comprise entre 10 minutes et 24 heures, ladite membrane calcinée étant ensuite refroidie progressivement jusqu'à la température ambiante, par exemple pendant une durée comprise entre 1 et 24 heures.
- 15 22. Une membrane obtenue par une méthode selon l'une des revendications 13 à 21.
23. Une membrane selon la revendication 22, dans laquelle la zéolithe formée comprend un enchaînement de tétraèdres  $\text{TO}_4$  où T est au moins un élément choisi parmi Si, Al, B, Ga, Ge et P.
- 20 24. Une membrane selon la revendication 22 ou 23, dans laquelle la zéolithe formée est d'un type structural choisi parmi FAU, GME, MOR, OFF, MFI, MEL, FER, LTA et CHA.
- 25 25. Une membrane selon l'une des revendications 22 à 24, dans laquelle l'épaisseur de ladite couche continue de zéolithe est comprise entre 1 et 100 µm.
26. Une méthode selon l'une des revendications 1 à 12, dans laquelle l'oxyde consiste en un silico-métallate renfermant des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et des octaèdres  $\text{TO}_6$ , avec T choisi parmi Ti, Mn, Mo et W, tel qu'un titanosilicate.
- 30 27. Une membrane obtenue par une méthode selon la revendication 26.
28. Une méthode selon l'une des revendications 1 à 12, dans laquelle l'oxyde consiste en un oxyde mésoporeux.
29. Une méthode selon la revendication 28, dans laquelle l'adjuvant de la synthèse de l'oxyde mésoporeux comprend un tensioactif cationique tel qu'un halogénure d'hexadécyltriméthylammonium.
- 35 30. Une méthode selon l'une des revendications 28 et 29, dans laquelle l'oxyde mésoporeux est synthétisé directement après mise en contact des deux liquides immiscibles.
31. Une méthode selon l'une des revendications 28 et 29, dans laquelle l'oxyde mésoporeux est synthétisé après mise en contact des deux liquides immiscibles, puis mise en contact du gel formé avec de la vapeur d'eau saturante à une température comprise entre 50 et 300°C, par exemple pendant une durée comprise entre 1 heure et 15 jours.
- 40 32. Une méthode selon l'une des revendications 28 à 31, dans laquelle la membrane obtenue est calcinée par montée progressive à une température de calcination comprise entre 300 et 800°C, par exemple pendant une durée comprise entre 5 et 50 heures, ladite membrane étant maintenue à ladite température de calcination par exemple pendant une durée comprise entre 10 minutes et 24 heures, ladite membrane calcinée étant ensuite refroidie progressivement jusqu'à la température ambiante, par exemple pendant une durée comprise entre 1 heure et 24 heures.
- 50 33. Une membrane obtenue par une méthode selon l'une des revendications 29 à 32.
34. Une méthode selon l'une des revendications 1 à 12, dans laquelle ledit oxyde est un oxyde microporeux non zéolithique et on met en jeu un liquide aqueux qui contient le ou les adjuvants de la réaction de formation du gel et le ou les adjuvants de la réaction de formation de l'oxyde et un liquide non miscible contenant les sources hydrolysables conduisant à l'oxyde microporeux recherché.
- 55 35. Une méthode selon la revendication 34, dans laquelle le support comportant le gel formé est séché à une température comprise entre 20 et 200°C, par exemple pendant une durée de 5 minutes à 24 heures; puis calciné à une

**EP 0 778 076 A1**

température de 300 à 600°C par exemple pendant une durée de 5 minutes. à 24 heures, la membrane calcinée étant ensuite refroidie à température ambiante.

**36. Une membrane obtenue par une méthode selon l'une des revendications 34 et 35.**

5

**37. Utilisation d'une membrane selon l'une des revendications 22 à 25, 27, 33 et 36 dans un procédé de séparation de gaz ou de liquides.**

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

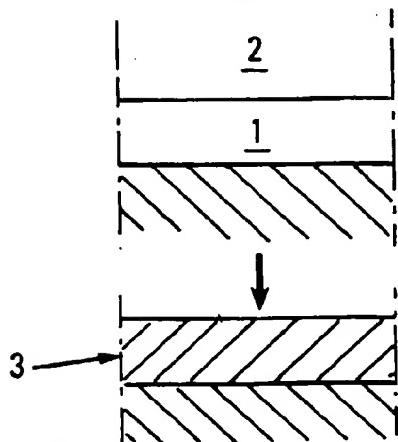
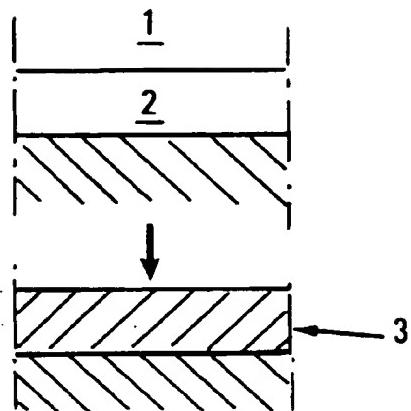
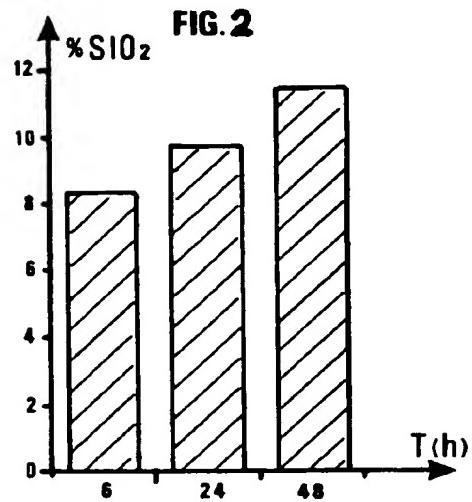
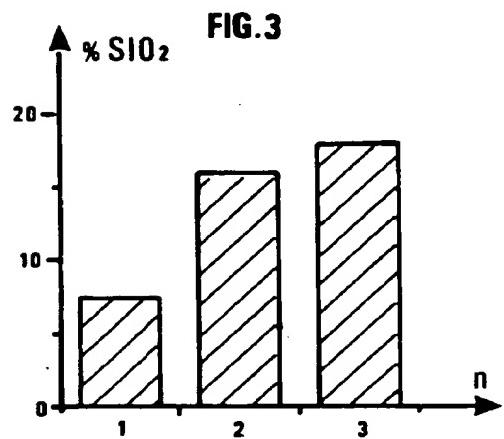
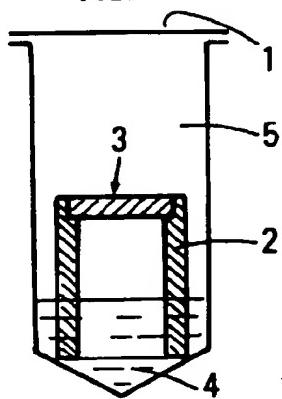
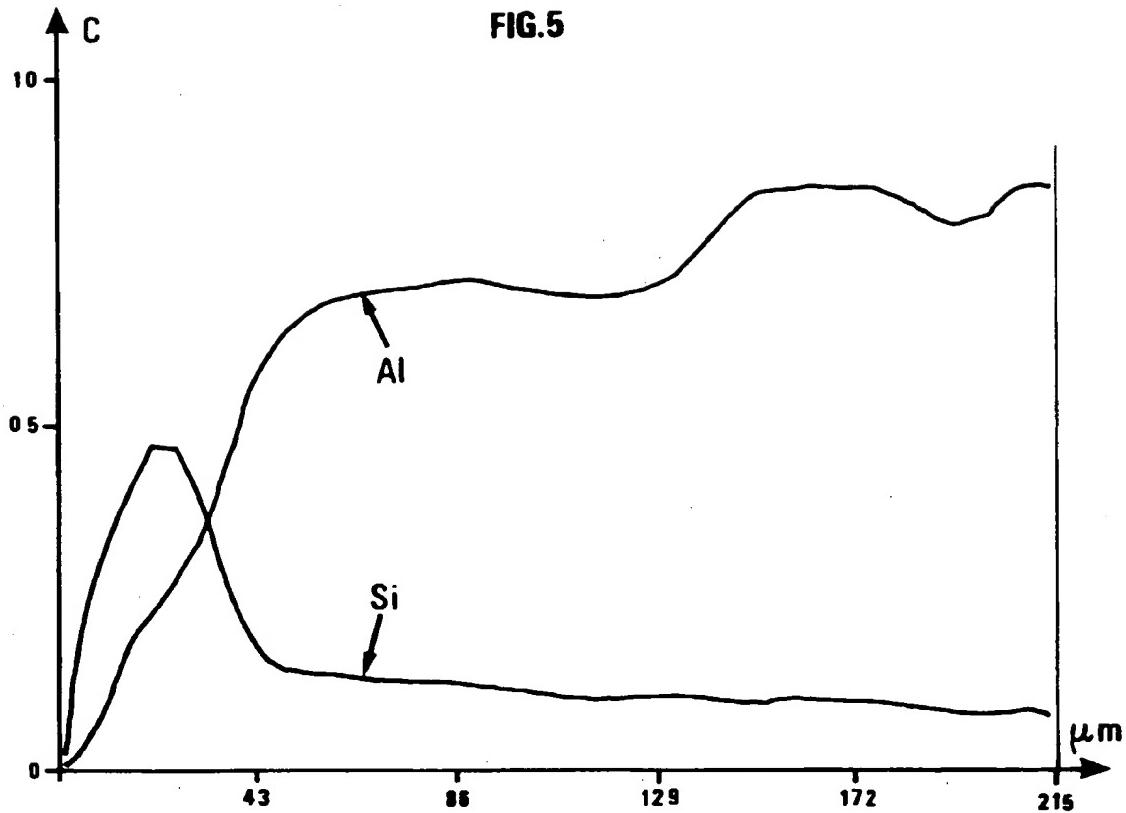
**FIG.1A****FIG.1B****FIG.2****FIG.3****FIG.4**

FIG.5





Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 96 40 2589

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
A	JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY FARADAY TRANSACTIONS, vol. 88, no. 20, 21 Octobre 1992, CAMBRIDGE, GB, page 3101-3109 XP000309936 E.R.GEUS, ET AL: "synthesis and characterization of zeolite (mfi) membranes on porous ceramic supports" * page 3102, colonne 2, ligne 22-66 *	1-4, 6-11, 20, 32	B01D71/02 B01J29/06 B01J20/18 B01J35/06
A	EP 0 586 745 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.) * colonne 1, ligne 55-59 - colonne 2, ligne 24-59; revendications 1,2 *	1-8, 10, 11, 20, 32	
A	US 5 183 482 A (M.S.NAJJAR ET AL) * colonne 1, ligne 59-67 - colonne 2 *	1, 3-5, 20, 32	
A	WO 94 25152 A (EXXON CHEMICAL LIMITED) * page 8, ligne 12-17 - page 9, ligne 3-15; revendications 1-7 *	1-3, 18, 24	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.)
A	EP 0 511 739 A (NGK INSULATORS, LTD) * page 4, ligne 23-37 *	1, 3, 20, 32	B01D B01J
A,D	WO 93 17781 A (WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE) * exemple 1 *	1-5, 10, 11, 20, 32	
A	WO 93 19840 A (THE BRITISH PETROLEUM COMPANY) * exemple 1 *	1	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
BERLIN	26 Février 1997	Cordero Alvarez, M	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul	T : théorie ou principe à la base de l'invention		
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date		
A : arrière-plan technologique	D : cité dans la demande		
O : divulgation non-écrite	L : cité pour d'autres raisons		
P : document intercalaire	& : membre de la même famille, document correspondant		